

И. П. Анашкин, А. В. Клинов, Е. И. Кульментьева

РАСЧЕТ ПАРОЖИДКОСТНОГО РАВНОВЕСИЯ СМЕСИ МЕТАН-ЭТИЛЕН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОТЕНЦИАЛА КАРРА-КОНОВАЛОВА

Ключевые слова: ансамбль Гиббса, фазовое равновесие, метан, этилен.

В работе методом Монте-Карло было рассчитано фазовое равновесие для смеси метан-этилен. Для описания межмолекулярного взаимодействия использовался потенциал Карра-Конвалова с параметрами, определенными по линии Зено в предыдущих работах. Рассчитанные значения состава и давления насыщенных паров показали хорошее согласование с экспериментом.

Keywords: Gibbs ensemble, phase equilibria, methane, ethylene.

The Monte Carlo method was used to calculate phase equilibrium of the methane-ethylene mixture. To describe the molecular interaction potential used Karr-Konowalow with the parameters defined by the line Zeno in previous works. The calculated values of phase composition and vapor pressure showed a good agreement with experiment.

Информация о парожидкостном равновесии многокомпонентных смесей необходима при моделировании процесса ректификации и от ее точности зависит адекватность результатов проекторочных расчетов. В данной работе для расчета фазового равновесия пар-жидкость двухкомпонентной смеси использовался метод Монте-Карло [1]. Текущий уровень развития вычислительной техники не позволяет напрямую применять методы молекулярной динамики и Монте-Карло в инженерных расчетах, однако данные методы обладают рядом преимуществ перед экспериментальными: нет необходимости в приобретении дорогостоящего оборудования, в рамках проведения моделирования системы можно получить целый ряд свойств, данные методы позволяют исследовать свойства систем в экстремальных состояниях, безопасность в исследовании токсичных и взрывоопасных веществ.

Методы молекулярной динамики и Монте-Карло являются теоретически строгими. Расхождение с экспериментальными значениями обуславливаются двумя факторами. Первый заключается в том, что интегрирование уравнений проводится численно, и моделируемые системы содержат ограниченное количество молекул. Второй фактор вносит преобладающий вклад в ошибку описания свойств молекулярных систем и обусловлен недостаточным точным описанием межмолекулярного взаимодействия. Для описания межмолекулярного взаимодействия веществ предложено множество моделей. Параметры большинства моделей настраивались по большому массиву какого-либо физико-химического свойства. Например, силовое поле OPLS [2,3] настраивалось по энтальпии испарения, TraPPE [4–6] по фазовому равновесию. Поэтому использование силовых полей для определения свойств, не по которым они настраивались, может давать значительное расхождение с экспериментальными значениями.

В данной работе было проведено исследование описания фазового равновесия двухкомпонентной смеси метан-этилен с использованием параметров потенциалов межмолекулярного взаимодействия, найденных в

предыдущих работах [7,8]. Параметры для этих веществ были определены по методу, в основе которого лежит использование экспериментальных данных о линии Зено и критической температуры.

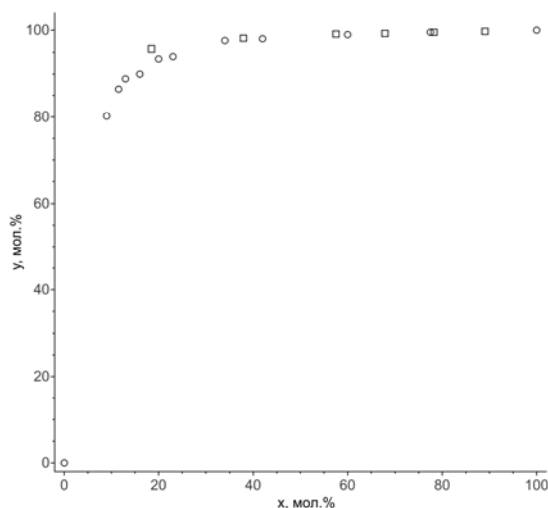


Рис. 1 - Парожидкостное равновесие при 127 К, круги — экспериментальные значения [13], квадраты — результаты моделирования, ошибка меньше размера геометрических фигур

Ранее было показано хорошее согласование PVT данных в однофазной области и свойств на линии фазового равновесия [9].

Расчет фазового равновесия производился в ансамбле Гиббса [10,11] с использованием программного пакета towhee [12]. Моделируемые системы содержали 2000 частиц. Радиус обрезания потенциала составлял 16 Å, использовалась стандартная добавка для учета дальнедействующих сил. На установление термодинамического равновесия отводилось 10 млн перемещений. Расчет параметров потенциала взаимодействия различных силовых центров производился с использованием перекрестного правила Лоренца-Бертло.

Усреднение термодинамических свойств проводилось по четырем блокам с 2,5 млн перемещений в каждом. Расчеты были проведены

для двух температур 127 К и 176 К. На рисунках 1-4 приведено сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными [13].

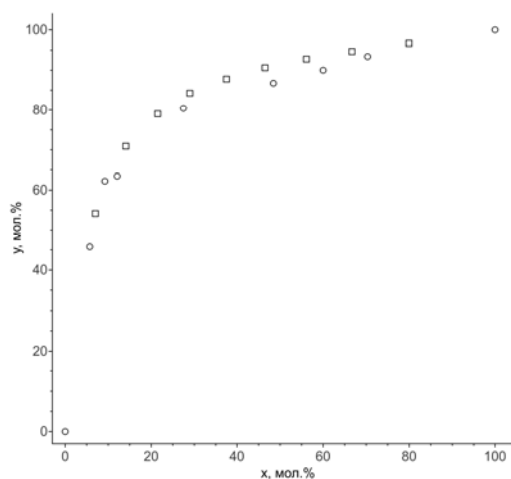


Рис. 2 - Парожидкостное равновесие при 176 К [13] квадраты — результаты моделирования ошибка, меньше размера геометрических фигур

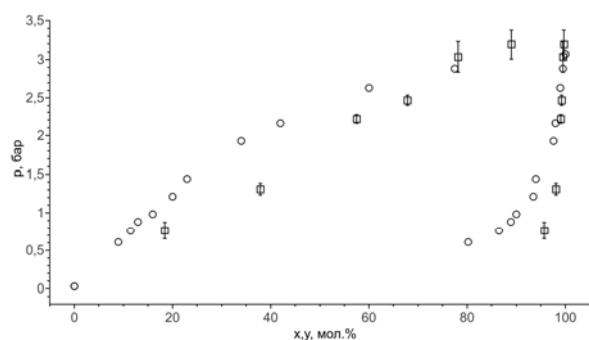


Рис. 3 - Давление на линии фазового равновесия при 127 К, круги - экспериментальные [13] значения, квадраты - результаты моделирования

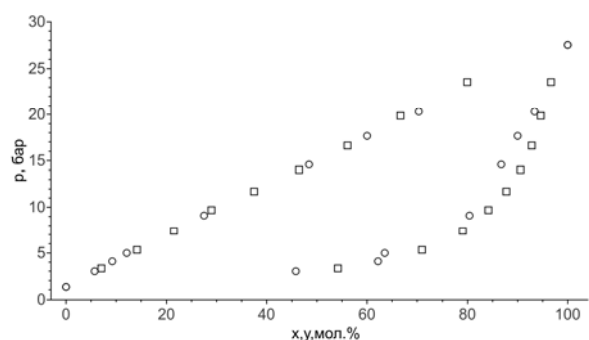


Рис. 4 - Давление на линии фазового равновесия при 176 К, круги - экспериментальные [13] значения, квадраты - результаты моделирования, ошибка меньше размера геометрических фигур

Приведенные зависимости показывают, что

результаты моделирования качественно и количественно сходятся с экспериментом. Из рисунков 3 и 4 видно, что поведение смеси метан-этилен близко к идеальному. Увеличение ошибки расчета давления при температуре 127 К, обусловлено низкими значениями давления. В предыдущих работах [8] также было отмечено увеличение ошибки расчета описания свойств при уменьшении температуры. Таким образом, использование разработанных ранее моделей описания межмолекулярного взаимодействия углеводородов показывает приемлемую для практического применения точность расчета фазового равновесия смесей.

Литература

1. M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*. Clarendon Press, Oxford, 1989, 385 p.
2. W.L. Jorgensen, *J. Phys. Chem.*, **90**, 7, 1276–1284 (1986)
3. W.L. Jorgensen, J.D. Madura, C.J. Swenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 22, 6638–6646 (1984)
4. M.G. Martin, J.I. Siepmann, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 14, 2569–2577 (1998)
5. M.G. Martin, J.I. Siepmann, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 21, 4508–4517 (1999)
6. C.D. Wick, M.G. Martin, J.I. Siepmann, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 33, 8008–8016 (2000)
7. И.П. Анашкин, А.В. Клинов, Г.С. Дьяконов, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **11**, 18–23 (2010)
8. И.П. Анашкин, А.В. Клинов, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **20**, 11–15 (2011)
9. И.П. Анашкин, А.В. Клинов, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **11**, 84–85 (2012)
10. A.Z. Panagiotopoulos, *Mol. Phys.*, **61**, 4, 813–826 (1987)
11. A.Z. Panagiotopoulos, *J. Phys. Condens. Matter*, **12**, 3, R25–R52 (2000)
12. <http://towhee.sourceforge.net/>
13. В.Б. Коган, В.М. Фридман, Кафаров В.В., *Равновесие между жидкостью и паром*. Издательство “Наука,” Москва-Ленинград, 1966, 645 с.